

<報文>炭素飽和熔鐵中に於けるマンガンの擴散

著者	齋藤 恒三, 丸谷 和夫
雑誌名	東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	10
号	2
ページ	167-172
発行年	1955-03-31
URL	http://hdl.handle.net/10097/32224

炭素飽和熔鐵中に於けるマンガンの擴散

齋藤恒三* 丸谷和夫*

Diffusion of Manganese in Molten Iron. By Tunezô SAITÔ and Kazuo MARUYA.

Diffusion coefficients of manganese in molten Fe-C alloy (carbon-saturated) were determined between 1,200 and 1,600°C with the following results:

The experimental results were expressed by the following relation:

$$\log D = 1.55 - 2.12 \times 10^3/T \text{ or } D(\text{cm}^2/\text{day}) = 35.8 \exp(-4.88 \times 10^3/T).$$

That is, diffusion coefficient D between 1,250 and 1,600°C was $1.5 \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$; D increased with the rise in temperature, the temperature change being considerably small; the activation energy was about 9,700 cal/g-atom.

D was nearly constant up to 70 per cent manganese.

The changes in the concentration of carbon as the diffusion of manganese proceeded could not be observed with accuracy in the present experiment.

(Received Dec. 7, 1954)

1. 緒 言

製鋼反應の速度論的研究の第一歩として、著者等は熔鐵¹⁾及び熔滓^{2,3)}中の諸元素の擴散について實驗中であるが、Mnの擴散については Holbrook, Furnas, Joseph⁴⁾及び Paschke, Houttmann⁵⁾等の報告がある。前者は黒鉛坩堝を用い 1,210°~1,735°C の溫度範圍に於て平均 $5.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、又後者はマグネシヤ坩堝を用いて熔融純鐵中に於て實驗を行い、1,530°~1,600°C の溫度範圍に於て $10 \sim 21 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と報告してゐるが、何れも測定精度は悪く、擴散恒數と溫度との關係さえ明かでない。依つて著者等は Si の擴散研究に引つゞき Mn の擴散恒數を 1,200°~1,610°C 間に於て測定し、その溫度變化を求め、更に Mn の擴散に對應する C の濃度變化を調査した。尙、フェロマンガ (Mn 約 70%) を用いて Mn の擴散恒數の濃度變化について検討した。

2. 實 驗 方 法

前報¹⁾と略同様の實驗方法を採用したが、使用爐、試片の作製法等二三變更したので前報と相違する個所について記述する。

a) 實 驗 装 置

前報では誘導攪拌に依る影響を充分注意しながら 35kVA 高周波誘導電氣爐を使用した。本實驗では 20kVA タンマン爐を使用した。第 1 圖 b に實驗裝置の略圖を示す。タンマン爐の溫度均一部分は短いから、黒鉛發熱體を各種の形狀に加工を施して、溫度均一部分を出来るだけ長くする様に試みた。その結果第 1 圖 a の如く加工すれば、高さ約 7cm の範圍を 1,400°C に於て $\pm 7^\circ\text{C}$ に保つことが出来た。但し黒鉛發熱體は實驗中徐々に消耗して爐の溫度均一性が悪くなるから、擴散實驗前後に毎回 Pt-Pt-Rh 熱電對を爐内に挿入し、擴散實驗と同一の黒鉛配置に於て溫度均一性を檢べた。第 2 圖 b は擴散實驗を行つた後の爐内溫度分布曲線の一例であるが、本實驗に於ては溫度均一性を重視して 3 回以上同一發熱體を使用しないことにした。

b) 試 料

選鑛製鍊研究所報告 第 206 號

* 東北大學選鑛製鍊研究所

1) 齋藤恒三、丸谷和夫：選研彙，9 (1953)，271.

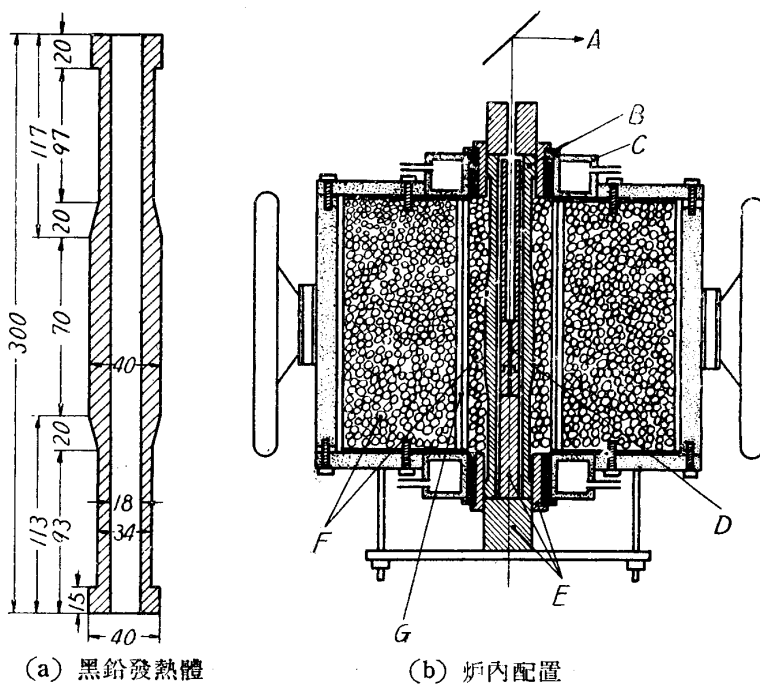
2) 齋藤恒三、川合保治：金屬誌，17 (1953)，434；Science Repts. Research Inst. Tôhoku Univ. Ser. A5 (1953)，460.

3) 齋藤恒三、川合保治：金屬誌，19 (1955)，2 號に掲載豫定 (昭和 28 年金屬學會秋季福岡大會に發表)

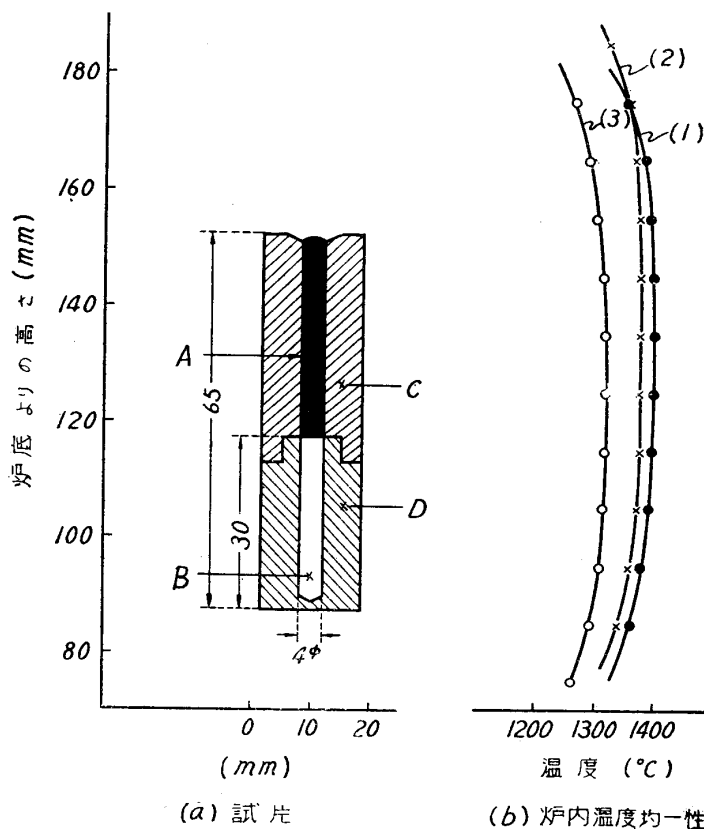
4) Holbrook, W.F., C.G. Furnas and T.L. Joseph: Ind. Eng. Chem. 24 (1932)，993.

5) Paschke, M. und A. Houttmann: Arch. Eisenhüttenw. 9 (1935)，305.

Mn 約 2.5% を含む C- 飽和鉄と Mn を含まぬ C- 飽和鉄とを第2圖 a の如く組合せて擴散實驗に供した. 前報に記述の如く試片は可及的に細い方が良いのでその直径は 3mm 又は 4mm を用いた. かゝる二個一對の試片の作製方法は次の通りである. 先づ電解鉄及び所定 Mn% の合金を黒鉛坩堝中で熔融して C を飽和せしめこれを直径 3mm (又は 4mm) の黒鉛鑄型に鑄込み二種の試片棒を作る. 一方の Fe-C 試片は第2圖 a に示す黒鉛容器の下部に挿入して擴散温度と同一温度に於て豫め熔解しておく. 他方の Fe-Mn-C 試片は黒鉛容器上部に挿入し, これと Fe-C 試片の入った黒鉛容器下部とを第2圖 a の如く密着, 組合せて擴散實驗用試片とした. 試片の熔製原料の分析結果は第1表の通りである. 使用黒鉛の燃焼残渣は 0.16% であつた.



第1圖 黒鉛發熱體及び炉内配置
A: 光高温計 E: 黒鉛片
B: 黒鉛發熱體 F: クリプトル
C: 冷却器管 G: 磁性管
D: 試片



第2圖 試片の形狀寸法及び炉内温度均一性

A: Fe-C-Mn 合金 (1) 擴散實驗前
B: Fe-C 合金 (2) 1,400°C, 120min 使用後
C: 黒鉛容器上部 (3) 1,350°C, 120min 使用後
D: 同 下部

第1表 試片熔製原料の分析値(%)

原料	C	Si	Mn	P	S
電解鉄	0.019	0.021	0.005	0.063	0.007
フェロマンガナ	5.96	1.36	70.1	0.20	—
〃 B	6.65	0.32	74.70	0.22	0.011

c) 實驗操作

20kVA タンマン爐を所要温度に上げた後, 二個一對の試片を爐内温度均一部分に挿入し, その温度に一定時間(第2表参照)保持して擴散を行わせた後爐冷した. 試片を爐内に入れると一時爐の温度は下るが, これが擴散温度回復するのに大凡4分を要し, 又擴散温度から試片の凝固點まで冷却するのに約3分を要した. 擴散時間としては擴散温度に達した時からスイッチを切る迄の時間を採つたが, 本實驗に於けるその間の温度變動は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以下であつた. 試片凝固後は徐冷して白銹化を防ぎこれを旋盤により切削し 5mm 毎

の削粉を集めて分析に供し、試片内の Mn 濃度分布を求めた。分析法は容量法(學振法)によつた。

Mn は蒸氣壓が高く、又酸化もされ易いから、豫め Mn 2.5% をふくむ飽和鐵について 1,600°C に於ける保持時間と Mn 減量との關係を調査した。それによると Mn は時間と共にやゝ減少する傾向があつたが、この場合 Mn 含量が低く圍氣が還元性であること等の理由により Mn 損失は少く、擴散實驗の精度を悪くする程低下しないことをたしかめた。第3圖には 1,400°C, 120min 擴散實驗後における試片上部表面に於ける Mn 分析値をも配點したが、これからも明かな様に試片表面に於ける Mn 量低下は實驗値に無影響であつた。

3. 實驗結果

前報已述の如く試片直径が太過ぎると熔融試片は攪亂され易く、細すぎると健全な試片を作ることが困難となり又分析試料の採取量も少くなり分析精度が落ちる。依て許す範圍に於て細い試片(直径3mm 或は4mm)を用い且爐内温度の均一化に留意すると共に、毎回健全な試片のみについて擴散實驗を行う建前をとり試片の選擇を嚴重にしたが、擴散實驗後分析試料切削中ピンホールを發見したもの、或は分析後濃度分布不規則のため排棄したものは、實驗試料の約半數に達した。

尙、試片の熔融、凝固による試片境界面の攪亂及び擴散時間以外に起る擴散(擴散温度昇温中と擴散實驗後の降温中の擴散)に對する補正として空値(blank 前報已述)を求め、これを擴散實驗後の濃度分布曲線より差引いて眞の擴散曲線とした。空値曲線は擴散温度の高低により殆ど相違がなかつたから、空値の生ずる主な原因は實驗前後に於いて試片が熔融、凝固する時の攪亂に依ると推定される。かゝる擴散曲線について前報同様 $C_x/C_0 = 75, 80$ 及び 85% 前後の3點から Fick の第2式を用いて擴散恒數を計算した。第2表にその結果を示し、第3圖には擴散曲線の數例を示した。

第2表 熔鐵(C飽和)中に於ける Mn の擴散恒數

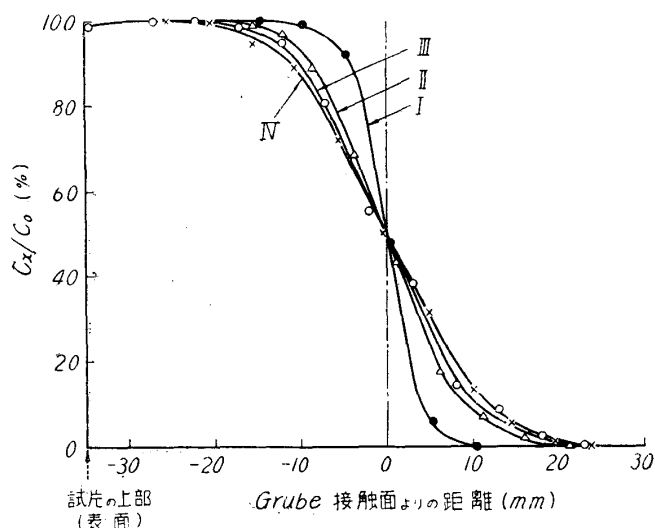
試料	温度 (°C)	擴散時間 (min)	Mn (%)	擴散恒數 $D \times 10^5 (\text{cm}^2/\text{sec})$
1	1,610	90	2.46	2.7 ₀
2	1,560	120	2.47	3.2 ₃
3	1,500	120	2.26	2.5 ₁
4	1,450	90	2.63	2.5 ₄
5	1,400	121	2.60	2.6 ₅
6	1,400	120	2.56	2.2 ₃
7	1,350	185	2.76	1.9 ₃
8	1,350	120	2.56	1.8 ₁
9	1,270	90	2.81	2.0 ₂
10	1,250	180	2.57	1.4 ₇
11	1,200	120	2.61	0.7~1.0
12	1,500	120	69.12	2.9 ₇
13	1,500	120	66.91	2.6 ₂

1,200°C, 120min 保持の場合(試料 No. 11), 爐冷しても含 Mn 側は白銑化して切削困難であつたため、試片全體の濃度分布を精測することは出来なかつたから擴散曲線の正側から計算した値を示した。従つて No. 11 試片は他より幾分精度が落ちる。

4. 考察

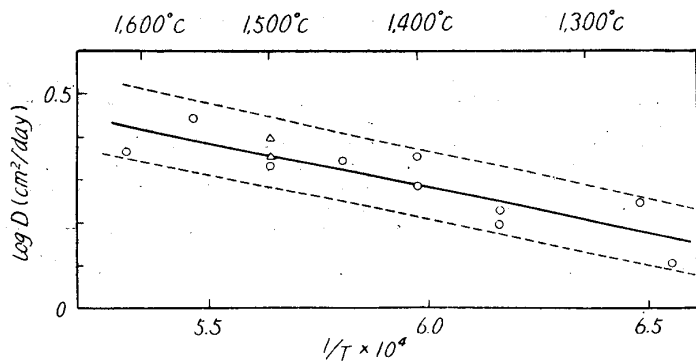
a) 擴散恒數

第2表より明かな如く、熔鐵(C飽和)中の Mn の擴散恒數は 1,250°~1,600°C の温度範圍に於て $1.5 \sim 3.0 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$ で、Holbrook (C飽和鐵中, 5.7×10^{-5}), Paschke (純鐵中, $10 \sim 21 \times 10^{-5}$)



第3圖 熔鐵中に於ける Mn の擴散

I : 1,400°C, 空値 III : 1,400°C, 120min
II : 1,270°C, 90min IV : 1,560°C, 120min



第4圖 Mnの拡散恒数と温度との関係
($\log D = 1.55 - 2.12 \times 10^3/T$); ○ 2.5%Mn; △ 70%Mn

$$\log D(\text{cm}^2/\text{day}) = 1.55 - 2.12 \times 10^3/T; \quad \log D(\text{cm}^2/\text{sec}) = -3.39 - 2.12 \times 10^3/T$$

$$D(\text{cm}^2/\text{day}) = 35.8e^{-4.88 \times 10^3/T}; \quad D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 0.000,407e^{-4.88 \times 10^3/T}$$

$$Q = 9,700 \text{ cal/g} \cdot \text{atm}$$

であつた。即ち拡散恒数は温度上昇と共に増大するが温度変化は小さく、従つて活性化エネルギー Q も小さい。

Eyring 等⁶⁾ によると拡散恒数 D は次式の如く表わされる。
即ち、

$$D = A \exp\left(-\frac{4E_{vap.}}{nRT}\right),$$

茲に、 $A = \lambda^2 v_f^{-1/3} \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$ で、一般に frequency factor と呼ばれているもの、

$4E_{vap.}$ は蒸發熱、 $4E_{vap.}/n$ は拡散の活性化エネルギー Q である。

Eyring 等による粘性の研究から明かなように分子性液體では $n=3\sim 4$ であるが、本實驗で得られた $Q=9,700 \text{ cal/g} \cdot \text{atom}$ から n を求め、Fe-Mn 熔液中の拡散機構に與る空孔の大きさを推定すると次の通りである。

今、Fe 及び Mn の蒸發熱⁷⁾ として夫々 84,620 及び 55,150 cal/g · atom を採用し、且 Eyring 等に従い $4E^{1/2}_{vap.} = N_{Mn} 4E^{1/2}_{vap. Mn} + N_{Fe} 4E^{1/2}_{vap. Fe}$ なる関係を用いて 2.5mol% の Fe-Mn 熔液の n を求めると、 $n = 4E_{vap.}/Q = 8.64$ である。即ち、大凡の推算によると空孔の大きさは原子容の約 3/8 位で、かゝる空孔の助けによつて拡散が進行するものと解される。

c) Mn の拡散と C 濃度との關係

試片は C 飽和であるから Mn の拡散に伴いこれと平衡する C 濃度にも變化が起る。第5圖には擴散實驗後に於ける試片内の Mn 及び C 濃度分布曲線を示した。圖に於て、破線 ($C_{estim.}$) は熔融 Fe-Mn-C 合金中の C の飽和溶解度曲線⁸⁾ より擴散試片中の Mn 量に對應する C の飽和濃度を求めたものである。之に對して圖中太線 ($C_{exp.}$) は C の分析値である。曲線 $C_{estim.}$ から判るように Mn 量が 0% 及び 2.5% と平衡する C 濃度は 1560° に於て夫々約 5.3%, 5.4% であつて、擴散實驗後の試片の C 分析ではこの程度の差を明瞭に認めることは出来なかつた。圖中 $C_{estim.}$ (破線) と $C_{exp.}$ (實線) は一致してゐないが、これは C の飽和溶解度を求める場合、熔湯を或一定温度で C を飽和させた後、水冷銅製鑄型に急冷するのであるが、本實驗の場合は爐冷であつて、前者と冷却條件を異にするためこの差を生じたものと解される。

6) Glasstone, S., K.J. Laidler and H. Eyring: The Theory of Rate Processes, (1941), 477, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York & London.

7) Basic Open Hearth Steel Making. AIME (1951), 537.

8) Chipman, J. and C.N. Thomson: Trans. Am. Soc. Metals, 44 (1952), 1223.

d) 擴散恒數の濃度變化

先づ 70% フェロマンガンを以て直径 4mm の試片をつくり, 1,500°C に 120min 保持し, Mn 減量が上部表面より約 1cm 以上に及ばないことをたしかめた. ついで上述同様に 70% フェロマンガ (黒鉛容器上部) と Fe-C 合金 (同下部) を以つて擴散試片をつくり, 1,500°C, 120min 擴散させ, 試片を分析して第 6 圖の如き濃度分布を得た. この場合冷却試片は脆く旋盤で切削できないため略 5mm 毎に破斷して分析したが破斷面は平滑でないから上述低 Mn の場合に較べると測定精度は低下した. 同圖から明かなように試片上部表面に於ける減量は著しいが D の算定には殆んど影響しない. 第 6 圖から $C_x/C_0 = 75, 80, 85\%$ 附近について擴散恒數を求めると, 第 4 圖△印の二點で示した様に低 Mn で求めた直線と略一致した. 尙俣野⁹⁾の方法に依り Mn 濃度の異なる諸點について擴散恒數を算定したが Mn 70% 程度までは低 Mn のそれとあまり變らず, 上述の測定値に近い値を示した. 即ち本實驗の精度内に於て擴散恒數は Mn 濃度により變化しない.

Fe-Mn 熔液は一般に理想溶液に近いと考へられてゐるから,

$$D = D_i \left(1 + \frac{d \ln f_{Mn}}{d \ln N_{Mn}} \right) \doteq D_i,$$

$$D_i = U k T$$

である. こゝに a_{Mn} , f_{Mn} は夫々 Fe-Mn 系の Mn の活量及び活量係數,

N_{Mn} は Mn のモル分率, U は Mn の易動度 (mobility), k はボルツマン常數である.

本實驗結果及び上式によると Fe-Mn 熔液に於ては擴散恒數 D 及び易動度 U は Mn 濃度に依存せず略一定と見做される.

5. 結 言

無限長半空間法に依り熔鐵 (C飽和) 中に於ける Mn の擴散につき實驗を行つた. その結果を要約すると次の通りである.

a) 熔鐵中の Mn の擴散恒數 D と絶對溫度 T との關係は次式に依り表はすことが出来る.

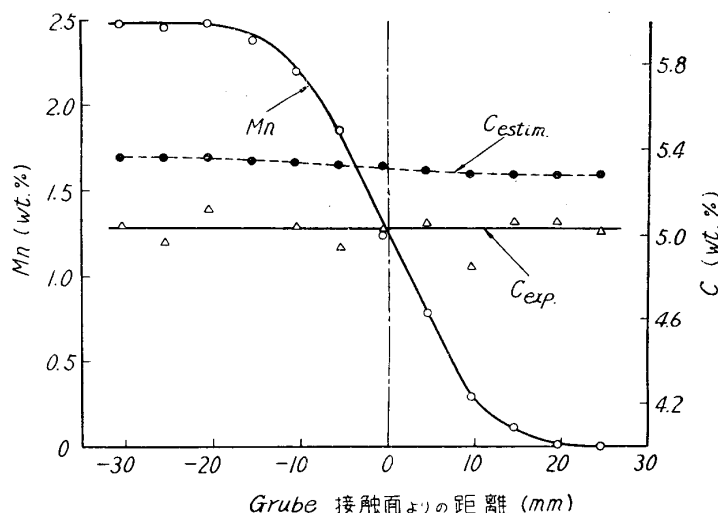
$$\log D (\text{cm}^2/\text{day}) = 1.55 - 2.12 \times 10^3/T$$

或は

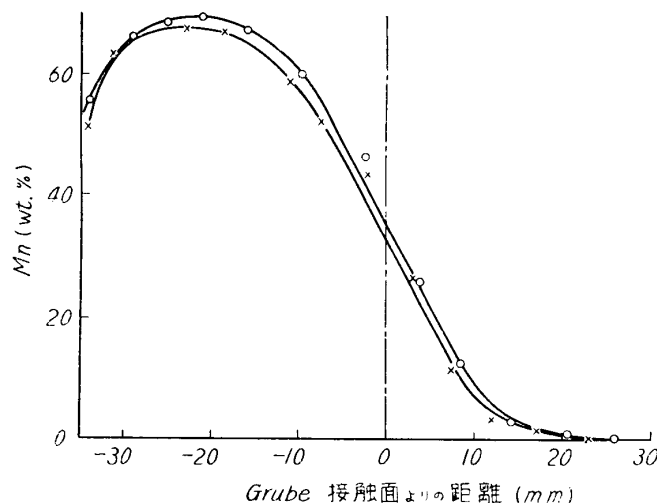
$$D = 35.8 e^{-4.88 \times 10^3/T}.$$

即ち 1,250~1,600°C の溫度範圍に於て $D = 1.5 \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ であつた.

9) Matano, C.: J. Phys. (Japan), 8 (1933), 109.



第 5 圖 Mn の擴散と C 濃度との關係 (1,560°C, 120min)



第 6 圖 70% フェロマンガンの擴散曲線 (1,500°C, 120min)

b) 擴散恒數 D は溫度上昇と共に増大するがその溫度變化は小さく, 擴散の活性化エネルギーとして $9,700\text{cal/g}\cdot\text{atom}$ を得た.

c) Mn の擴散進行と共に飽和炭素濃度にも變化が起るが, 本實驗の範圍 (2.5%Mn) ではその變化は僅少で分析誤差の範圍内であつた.

d) Mn の擴散恒數は 0~70%Mn の範圍に於て略一定であつた. Fe-Mn 溶液は理想溶液に近く易動度 U も Mn 濃度に關係なく略一定と見做される.

熔製原料の分析については當研究室佐藤弘君を煩わした. 本研究費の一部は文部省科學研究助成補助金に依ることを附記して謝意を表する.